

83-748223/35 A97 G05 J04 P75 (A13 A21) MITY 13.02.82
MITSUBISHI PAPER MILL *DE 3304-830-A
13.02.82-JP-021826 (25.08.83) B01j-13/02 B41m-05/12
Microencapsulation of hydrophobic substances - where during encapsulation with melamine formaldehyde resin, temp. is varied for stronger capsule walls

C83-081992

In a process for microencapsulating a hydrophobic substance by dispersing or emulsifying it in an aq. acidic soln. of a styrene-maleic anhydride copolymer (I) and adding to the dispersion or emulsion of individual particles a melamine-formaldehyde precondensate (II) to form the capsule walls, the temp. of forming the capsule walls is varied in 2 or more steps.

USE/ADVANTAGE

E.g., for encapsulation of crystal violet lactone (III) in mfr. of carbonless copy paper. Microcapsule walls have improved resistance to heat, impact, and solvents.

DETAILS

If microcapsules are heated at too low a temp. throughout or at too high a temp. their quality is poor. Temp. is pref. held at 80°C or lower, esp. 50-80°C, and in second stage at above 80°C, esp. at 90-100°C. Temp. can be varied continuously, e.g., initially at 50-70°C and then raised continuously to above 80°C. Duration of heating is

A(4-C4, 4-F5, 5-B2, 11-B5, 12-D5, 12-W5) G(5-D) J(4-A6)

089

adjusted according to temp. Pref. 2-20 pts (I) are used per 100 pts. wt. hydrophobic substance. (II) is prepd. from melamine-formaldehyde in molar ratio 1:1.5 or more, pref. 1:2-3.5.

EXAMPLE

3g (III) was dissolved with warming in 77g of an oil ('KMC-1M', RTM), then emulsified in 100g 5% aq. soln (I) ('Scripset 520', RTM) at pH 5.3. A (II) prepd. by heating 10g melamine, 25g 37% formalin, and 75g water at pH 9 to 60°C was added and the mixt. stirred for 30 minutes at 60°C. The temp. was raised to 90°C, then mixt. was stirred for 30 minutes, cooled to room temp. and spray-dried (exit temp. 80°C).

A 5% soln. in toluene of a p-phenylphenol-formaldehyde resin was added dropwise to the microcapsules to check for colour formation, i.e. imperfect encapsulation of (III). The microcapsules remained white. For comparison, microcapsules were prepd. similarly but in one case the temp. was kept at 60°C throughout encapsulation and in the other, at 90°C. In both cases the microcapsules developed blue colouration, indicating inferior resistance to heat or impact on spray-drying or to solvent. (18pp1 589DwgNo0/0).

DE3304830-A

No active trail

DELPHION**Select CR** **Stop T****RESEARCH****PRODUCTS****INSIDE DELPHION****Log Out** **Work Files** **Saved Searches****My Account**

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derwent

Derwent Record✉ **Email th**View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#)

Derwent Title: **Microencapsulation of hydrophobic substances - where during encapsulation with melamine-formaldehyde resin, temp. is varied for stronger capsule walls**

Original Title: ☒ **DE3304830A1: Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln**

Assignee: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD** Standard company
Other publications from **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (MITY)...**

Inventor: **FUCHIGAMI M; IIDA T; ILDA T; SHIMAZAKI T;**

Accession/Update: **1983-748223 / 198335**

IPC Code: **B01J 13/18 ; B01J 13/02 ; B41M 5/12 ; B41M 5/165 ;**

Derwent Classes: **A97; G05; J04; P75; A13; A21;**

Manual Codes: **A04-C04(Styrene with other monomers [exc. butadiene]) , A04-F05(Monoolefinic carboxylic acid or anhydride (co)polymers [exc. (meth)acrylic]) , A05-B02(Melamine-formaldehyde (MF) resins) , A11-B05(Coating) , A12-D05(Office fittings or accessories) , A12-W05(Encapsulated articles) , G05-D(Pressure sensitive copying materials) , J04-A06(Encapsulation)**

Derwent Abstract: **(DE3304830A) In a process for microencapsulating a hydrophobic substance by dispersing or emulsifying it in an aq. acidic soln. of a styrene-maleic anhydride copolymer (I) and adding to the dispersion or emulsion of individual particles a melamine-formaldehyde precondensate (II) to form the capsule walls, the temp. of forming the capsule walls is varied in 2 or more steps.
E.g. for encapsulation of crystal violet lactone (III) in mfr. of carbonless copy paper. Microcapsule walls have improved resistance to heat, impact and solvents.**

Dwg.0/0, Dwg.0/0

Family: PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code

☒ **DE3304830A *** 1983-08-25 198335 18 German B01J 13/02

Local apps.:

☒ **DE3304830C2** = 1993-11-18 199346 5 German B01J 13/18

Local apps.: **DE1983003304830** Filed:1983-02-11 (83DE-3304830)

JP90057985B = 1990-12-06 199102 English

Local apps.: **JP1982000021826** Filed:1982-02-13 (82JP-0021826)

☒ **GB2115372B** = 1985-04-17 198516 English B01J 13/02


Local apps.:


☒ **GB2115372A** = 1983-09-07 198336 5 English B01J 13/02

Local apps.: **GB1983000003832** Filed:1983-02-11 (83GB-0003832)

☒ **JP58139738A** = 1983-08-19 198339 English B01J 13/02


Local apps.:

 **INPADOC** [Show legal status actions](#)
Legal Status:

 **First Claim:** [Show all claims](#)
 Mikrokapseln, die waermebestaendig, loesungsmittelbestaendig und schlagfest sind und die auch eine labile Substanz ohne wesentliche Veraenderung aufbewahren koennen, erhaelt man nach einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, die eine hydrophobe Substanz als Kernmaterial enthalten, indem man die hydrophobe Substanz in einer waessrigen sauren Loesung eines Styrol-Maleinsaeureanhydrid-Copolymers dispergiert oder emulgiert und einzelne Teilchen in der sauren Loesung bildet, worauf man dann zu der erhaltenen Dispersion oder Emulsion ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat unter Ausbildung einer Kapselwandmembran aus dem Melamin-Formaldehyd-Harz gibt; die Verbesserung besteht darin, dass man die Wandmembranbildungstemperatur in zwei oder mehr Stufen variiert.

 **Priority Number:**

Application Number	Filed	Original Title
JP1982000021826	1982-02-13	MICROCAPSULE

 **Polymer** [Show polymer multipunch codes](#)
Multipunch Codes:

 **Related Accessions:**

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1983-081992	C		
N1983-151541	N		
2 items found			

 **Title Terms:** MICROENCAPSULATION HYDROPHOBIC SUBSTANCE ENCAPSULATE MELAMINE POLYFORMALDEHYDE RESIN TEMPERATURE VARY STRONG CAPSULE WALL

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches:	Boolean Accession/Number Advanced
--------------------------	---

Data copyright Thomson Derwent 2003

THOMSON


Copyright © 1997-2005 The Thomson

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact Us](#) |

9) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12) **Offenlegungsschrift**
11) **DE 33 04 830 A 1**

61) Int. Cl. 3:
B 01 J 13/02
B 41-M 5/12

21) Aktenzeichen: P 33 04 830.4
22) Anmeldetag: 11. 2. 83
43) Offenlegungstag: 25. 8. 83

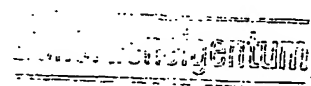
DE 3304830 A 1

30) Unionspriorität: 32) 33) 31)
13.02.82 JP P21826-82

71) Anmelder:
Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Tokyo, JP

74) Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing., Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat. Anw., 8000 München

72) Erfinder:
Shimazaki, Tatsuro, Kawasaki, JP; Iida, Toshizo,
Himeji, JP; Fuchigami, Mitsuru, Tokyo, JP



54) Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln

Mikrokapseln, die wärmebeständig, lösungsmittelbeständig und schlagfest sind und die auch eine lösliche Substanz ohne wesentliche Veränderung aufbewahren können, erhält man nach einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, die eine hydrophobe Substanz als Kernmaterial enthalten, indem man die hydrophobe Substanz in einer wäßrigen sauren Lösung eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers dispergiert oder emulgiert und einzelne Teilchen in der sauren Lösung bildet, worauf man dann zu der erhaltenen Dispersion oder Emulsion ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat unter Ausbildung einer Kapselwandmembran aus dem Melamin-Formaldehyd-Harz gibt. Die erfindungsgemäße Verbesserung besteht darin, daß man die Wandmembranbildungstemperatur in zwei oder mehr Stufen variiert. (33 04 830)

HOFFMANN · EITLE & PARTNER

PATENT- UND RECHTSANWÄLTE

3304830

PATENTANWÄLTE DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN · DR. RER. NAT. H.-A. BRAUNS · DIPL.-ING. K. GORG
DIPL.-ING. K. KOHLMANN · RECHTSANWALT A. NETTE

38 226 o/wa

- 1 -

MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD., TOKYO / JAPAN

Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln

P A T E N T A N S P R Ü C H E

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, die eine hydrophobe Substanz als Kernmaterial enthalten, bei dem man die hydrophobe Substanz in einer wässrigen sauren Lösung eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers dispergiert oder emulgiert, unter Ausbildung von einzelnen in der sauren Lösung und worauf man zu der erhaltenen Dispersion oder Emulsion ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat unter Ausbildung einer Kapselwandmembran aus dem Melamin-Formaldehyd-Harz zugibt, dadurch gekennzeichnet, dass man die Wandmembranbildungstemperatur in zwei oder mehr Stufen variiert.
- 10

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Wandmembranbildungs-
temperatur in zwei Stufen variiert wird, wobei
5 die Temperatur 80°C oder weniger in der ersten
Stufe und oberhalb 80°C in der zweiten Stufe be-
trägt.
3. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Temperatur 50 bis
10 80°C in der ersten Stufe und 90 bis 100°C in der
zweiten Stufe beträgt.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Wandmembranbildungs-
15 temperatur stufenlos verändert wird.
5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Wandmembranbildungs-
temperatur zu Beginn 50 bis 70°C beträgt und stu-
20 fenlos auf eine Temperatur oberhalb 80°C bei Ende
erhöht wird.
6. Verfahren gemäss einem der vorhergehenden Ansprü-
che 1 bis 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,
25 dass man die Dauer der Membranbildung in Überein-
stimmung mit der Membranbildungstemperatur variiert.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass die Menge des verwende-
30 ten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers 2 bis
20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der hydrophoben
Substanz beträgt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass das Melamin-Formaldehyd-
Vorkondensat aus Melamin und Formaldehyd in einem
Verhältnis von 1:1,5 oder mehr erhalten worden
5 ist.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass wenigstens ein Glied, aus-
gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Harnstoff,
10 Thioharnstoff, Guanidin und Resorcin, zusätzlich
zu Melamin und Formaldehyd als Vandbildungsmaterial
verwendet wird.

15

20

25

30

MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD., TOKYO / JAPAN

Verfahren zur Herstellung von Mikro kapseln

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mikro kapseln und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von neuen Mikro kapseln, die eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Wärme, Lösungsmitteln und Schlag aufweisen und die auch labile Substanzen (reaktive oder flüssige Substanzen) ohne wesentliche Qualitätsänderung einschliessen.

Als typische bekannte Verfahren zur Herstellung von Mikro kapseln kann man die physikalische Einkapselung, die Koazervierung, die Grenzphasenpolymerisation und die in-situ-Einkapselung erwähnen.

Obwohl man das physikalische Verfahren auf die Herstellung von Mikrokapseln, je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck für bestimmte Zwecke, z.B. für landwirtschaftliche Chemikalien, anwenden kann, ist das physikalische Verfahren nicht zufriedenstellend hinsichtlich der Bewahrung des Kapselinhalts, was auf die mangelnde Kapselwandung zurückzuführen ist. Die Koazervierung wird in grossem Masse zum Einkapseln von farblosen Farbstoff-Vorläufern für kohlenstofffreies Papier, für Klebstoffe, für Flüssigkristalle und dergleichen verwendet. Die nach diesem Verfahren hergestellten Kapseln sind jedoch nicht ausreichend lösungsmittelbeständig und können deshalb dort nicht verwendet werden, wo man einen Kontakt mit einem Lösungsmittel vorhersehen kann. Bei der Grenzphasenpolymerisation erfolgt die Einkapselung durch Ausbildung eines Wandmaterials, wie eines Polyamidharzes, Epoxyharzes oder Polyurethanharzes, an der Grenzfläche zwischen einer hydrophoben Flüssigkeit und Wasser. Durch eine geeignete Auswahl des Wandmaterials kann man Mikrokapseln herstellen, die den Kapselinhalt sehr gut bewahren. Bei diesem Verfahren ergibt sich jedoch durch die Reaktivität oder die hohe Toxizität der membranbildenden Materialien, wie Acylchlorid, Isocyanate oder Epoxyverbindungen, der Nachteil, dass man die Umsetzung nur schwierig kontrollieren kann, dass man Schwierigkeiten hat beim Einkapseln von Verbindungen mit aktiver Wasserstoffatomen, wobei diese Materialien ausserdem auch noch teuer sind. Das in-situ-Verfahren, bei dem man einen Aminoplast (Aminoharz) als Wandmaterial anwendet, wird zur Zeit praktisch angewendet und es gibt zahlreiche Verbesserungsvorschläge in der Patentliteratur (z.B. in den

japanischen geprüften Patentveröffentlichungen
 12 380/62, 12 518/63, 10 780/72 und 23 165/72). Dieses
 Verfahren hat den Nachteil, dass die Kapselwandung
 nicht ausreichend undurchdringlich ist und dass man
 5 eine befriedigende Emulgierung oder Dispergierung
 der hydrophoben Substanz nur schwierig erzielen kann.
 Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, hat man auch
 schon vorgeschlagen, als Modifizierungsmittel ein
 Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, ein Methyl-
 10 vinyl ether-Maleinsäureanhydrid-Copolymer oder eine
 Polyacrylsäure zu verwenden (JP-OS 9 079/76).

Bei den üblichen Einkapselungen wurden Harnstoff-
 Formaldehyd-Harze hauptsächlich verwendet, während
 15 Melamin-Formaldehyd-Harze nur selten verwendet wer-
 den. Erst kürzlich hat man ein Melaminharz als Modifi-
 zierungsmittel für Harnstoff-Formaldehyd-Harze be-
 schrieben (JP-OS 66 878/77). Obwohl die Einkapselung
 mit Melamin-Formaldehyd-Harzen in den geprüften japa-
 20 nischen Patentveröffentlichungen 12 380/62 und
 12 518/63 beschrieben wird, findet man dort doch
 keine detaillierte Beschreibung des Verfahrens, so
 dass es schwierig ist, gute Mikrokapseln zu erhalten,
 wenn man das in den genannten Patentschriften beschrie-
 25 bene Verfahren anwendet. Die Erfinder der vorliegen-
 den Anmeldung haben in der JP-OS 49 984/79 ein Ver-
 fahren zum Einkapseln mit einem Melamin-Formaldehyd-
 Harz beschrieben. Das beschriebene Verfahren ergibt
 verhältnismässig gute Mikrokapseln bei Reaktionstem-
 30 peraturen von 50°C oder darüber, vorzugsweise bei
 60 bis 80°C. Solche Reaktionsbedingungen ergeben jedoch

Mikrokapseln mit Eigenschaften, bei denen nicht im vollen Umfang der Vorteil eines Melamin-Formaldehyd-Harzes gegenüber einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz zum Tragen kommt, z.B. eine höhere Härtungsrate, eine
5 höhere Zug- und Druckfestigkeit, eine höhere Wärmezugfestigkeit und -druckfestigkeit, eine höhere Wärmebeständigkeit und eine niedrigere Wasserabsorption. Infolgedessen sind solche Mikrokapseln noch nicht
10 ausreichend gegenüber Wärme, Lösungsmitteln und Schlagbeständig, um Anwendungen unter erschwerten Bedingungen zu genügen, obwohl sie für solche Verwendungen geeignet sind, bei denen die erforderlichen Werte für die erwähnten Beständigkeiten nicht so hoch liegen.
15 Ein Beispiel für Fälle, bei denen hohe Beständigkeiten erforderlich sind, sind solche Deckblätter für kohlenstofffreie Kopierpapiere, die durch ein Papierherstellungsverfahren aus einer Mischung aus einer wässrigen Dispersion von Mikrokapseln und einer Pulpeaufschlammung hergestellt werden, und Drucktinten,
20 die man herstellt, indem man trockene Mikrokapseln, die durch Sprühtrocknen einer wässrigen Dispersion von Mikrokapseln hergestellt wurden, mit einem Wachs verknetet, unter Ausbildung eines rückseitenbeschichteten Kohlepapiers oder indem man die wässrige Dispersion von Mikrokapseln in ein Lösungsmittel, wie einem
25 Alkohol oder in Toluol, dispergiert.

Ein Hauptziel der Erfindung ist es, das übliche Verfahren zur Herstellung von Mikrokapseln, bei dem man
30 ein Melamin-Formaldehyd-Harz als Kapselwandungsmaterial verwendet, zu verbessern und ein Verfahren zur zeigen

zur Herstellung von Mikrokapseln, die eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Wärme, Lösungsmitteln und Schlag aufweisen und die auch labile Substanzen ohne wesentliche Veränderung aufbewahren können.

5

Es wurde nun gefunden, dass man die vorerwähnten Ziele erreicht, wenn man die Wandbildungsreaktionstemperatur in zwei oder mehr Stufen bei der Herstellung von Mikrokapseln variiert, die eine hydrophobe Substanz als Kernmaterial enthalten und die man erhält, indem man die hydrophobe Substanz in einer wässrigen sauren Lösung eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers unter Ausbildung von diskreten Teilchen in der sauren Lösung dispergiert oder emulgiert, worauf man dann zu der erhaltenen Dispersion oder Emulsion ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat unter Ausbildung von Kapselwandmembranen aus dem Melamin-Formaldehyd-Harz gibt. Der Ausdruck "Veränderung der Wandbildungstemperatur in zwei oder mehr Stufen" bedeutet nicht nur eine stufenweise Veränderung der Reaktionstemperatur in mehreren Stufen, sondern auch eine stufenlose (kontinuierliche) Veränderung der Reaktionstemperatur, wie noch später beschrieben wird.

25

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform erhält man Mikrokapseln gemäss den folgenden Stufen in der genannten Reihenfolge:

30

(1) Eine Stufe, bei der man eine hydrophobe Substanz in einer wässrigen sauren Lösung eines Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers emulgiert;

(2) eine Stufe, bei der man ein Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat herstellt;

5 (3) eine Stufe, bei der man die hydrophobe Substanz einkapselt, indem man das in (2) hergestellte Vorkondensat zu der in (1) hergestellten Emulsion zugibt und man die Ausbildung des Melamin-Formaldehyd-Harzes bei einer Temperatur von wenigstens 50 bis 80°C ermöglicht; und

10

(4) eine Stufe, bei der man die in (3) aus dem Melamin-Formaldehyd-Harz gebildete Kapselwand durch Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb 80°C verstärkt.

15

In der Stufe (1) soll der pH der Emulsion 7 oder weniger betragen. Die Menge des verwendeten Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymers beträgt vorzugsweise etwa 2 bis etwa 20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der hydrophoben Substanz. In der Stufe (2) beträgt das Molverhältnis von Melamin zu Formaldehyd 1:1,5 oder
20 mehr und vorzugsweise liegt es im Bereich von 1:2 bis 1:3,5. Das Vorkondensat wird in einfacher und üblicher Weise hergestellt. Es bildet sich z.B. innerhalb einer
25 kurzen Zeit (d.h. in 15 bis 30 Minuten), wenn man die die Reaktanten enthaltende Mischung auf eine Temperatur von 50°C oder mehr in einem alkalischen Medium (pH etwa 8 bis 10) erwärmt. Ein bestimmter Grad von handelsüblichem Melaminharz-Vorkondensat kann als sol-
30 cher verwendet werden. In der Stufe (3) wird der pH auf einem Niveau von 3,5 bis 7,0 und vorzugsweise 4,0

bis 6,5 und insbesondere bei 5,5 bis 6,5 gehalten. Eine geeignete Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 50 bis 80°C. Die Reaktionszeit beträgt 30 Minuten oder mehr. In Stufe (4) wird die in Stufe (3) gebildete Kapselwandung aus Melamin-Formaldehyd-Harz ver-

5 stärkt, indem man auf eine Temperatur von 80°C oder mehr, vorzugsweise 90 oder 100°C erwärmt. Liegt die Temperatur unterhalb 80°C, so ist es schwierig, Mikro-

10 kapseln herzustellen, die eine bemerkenswerte Beständigkeit gegenüber Wärme, Lösungsmitteln und Schlag aufweisen, selbst wenn man den pH oder die Reaktionszeit variiert. Wird die Einkapselung bei einer Temperatur oberhalb 80°C während der gesamten Einkapselungs-

15 periode von Anfang an bis zum Ende durchgeführt, anstelle, dass man die Temperatur in zwei oder mehr Stufen variiert, so wird die Stabilität der emul-

20 gierten Teilchen gestört und die Emulsion bricht und es findet ein Wachsen der emulgierten Teilchen statt und infolgedessen werden schlechte oder fehlerhafte Mikro-

25 kapseln gebildet; in einigen Fällen findet sogar eine ganze oder zumindest Teilgelierung des Reaktionssystems statt, vermutlich wegen der beschleunigten Reaktionsrate. Die besonders wärmebeständigen, lö-

30 sungsmittelbeständigen und schlagfesten Mikro-

kapseln erhält man nur nach dem erfindungsgemässen Verfahren, bei dem die Melamin-Formaldehyd-Kapselwandung zunächst bei einer niedrigen Reaktionstemperatur (vorzugsweise bei 50 bis etwa 80°C) gebildet wird und die Kapselwandung dann bei einer höheren Temperatur (vorzugsweise mehr als 80°C) verstärkt wird. Es ist praktisch und sogar wünschenswert, dass man mit einer

Wandbildungsreaktion bei 50 bis 80°C anfängt und die Reaktionstemperatur dann allmählich auf ein Niveau oberhalb 80°C erhöht.

- 5 Es bestehen keine Bedenken, bei einer der Stufen (1) bis (4) solche Substanzen zuzugeben, die bei der Umsetzung mit Formaldehyd ein Harz ergeben, z.B. Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin und Resorcin, wobei deren Menge vorzugsweise bei weniger als der halben
10 Menge des verwendeten Melamins liegt.

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die Erfindung.

15

Beispiel 1

- Man stellt eine hydrophobe Substanz her, indem man 3 g Kristallviolett-Lakton (CVL) in 97 g KMC-113 (Handels-
20 name für ein von der Kureha Chemical Co. hergestelltes Öl) unter Erwärmen löst. Diese hydrophobe Substanz wurde in 100 g einer 5%-igen wässrigen Lösung (eingestellt auf pH 5,3) Scripset 520 (ein Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer der Monsanto Chemical Co.)
25 emulgiert. Eine Mischung aus 10 g Melamin, 25 g 37%-igem Formalin und 75 g Wasser wurde auf pH 9,0 eingestellt und auf 60°C erwärmt, unter Ausbildung einer Lösung eines Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats. Die Lösung wurde zu der zuvor hergestellten Emulsion ge-
30 geben und 30 Minuten unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 60°C gerührt. Dann wurde die Temperatur

der Mischung auf 90°C erhöht und unter weiterem Rühren 30 Minuten beibehalten. Anschliessend wurde die Mischung auf Raumtemperatur zur Beendigung der Einkapselung abgekühlt.

5

Vergleichsbeispiel 1

10 Die Einkapselung erfolgte in gleicher Weise wie in Beispiel 1, wobei jedoch die Reaktionstemperatur während der gesamten Einkapselungsperiode bei 60°C gehalten wurde.

15

Vergleichsbeispiel 2

20 Die Einkapselung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei jedoch die Reaktionstemperatur während der gesamten Einkapselungsperiode bei 90°C gehalten wurde.

25

Vergleichsbeispiel 3

Einkapseln mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Harz als Wandmaterial gemäss dem üblichen in-situ-Verfahren.

30

Zu 100 g einer 5-%-igen wässrigen Lösung (eingestellt

auf pH 4,0) von EMA-31 (einem Ethylen-Maleinsäure-anhydrid-Copolymer der Monsanto Chemical Co.) wurden 100 g (3 g CVL und 97 g KMC-113) der gleichen hydrophoben Substanz, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, emulgiert. Zu der Emulsion wurde eine Lösung aus 10 g Harnstoff, 1 g Resorcin und 25 g 37%-igem Formalin in 100 g Wasser gegeben. Die Mischung wurde auf 60°C erwärmt und 1 Stunde gerührt, unter Ausbildung einer Mikrokapseldispersion.

Vergleichsbeispiel 4

Einkapseln nach dem üblichen Koadservierungsverfahren.

In 100 g einer 10%-igen wässrigen Gelatinelösung wurden 100 g (3 g CVL und 97 g KMC-113) der gleichen hydrophoben Substanz, wie sie in Beispiel 1 verwendet wurde, emulgiert und anschliessend wurden 600 g einer 1,6 %-igen wässrigen Gummiarabikum-Lösung zugegeben. Die Emulsion wurde auf einen pH von 4,5 eingestellt und von 50°C auf 10°C gekühlt und dann wurden 10 g 37%-iges Formalin zugegeben. Die Mischung wurde 24 Stunden gerührt und auf pH 10 eingestellt, wobei man eine Mikrokapseldispersion erhielt.

Vergleichsbeispiel 5

Einkapselung mit einem Polyharnstoffharz als Wachsmaterial

nach dem Grenzflächen-Polymerisationsverfahren.

Ein Öl für die Innenphase, das hergestellt worden
war durch Zugabe von 2,3 g Coronate HL (einem alipha-
5 tischen Isocyanat von Nippon Polyurethane Co.) zu
100 g (3 g von CVL und 97 g von KMC-113) der glei-
chen hydrophoben Substanz, wie sie in Beispiel 1 ver-
wendet wurde, wurde in 100 g einer 0,5-%-igen wäss-
rigen Lösung von Gosenol NM-300 (Handelsname für
10 einen Polyvinylalkohol, hergestellt von Nippon Syn-
thetic Chemical Co.) emulgiert. Zu der Emulsion wurden
100 g einer 1 g Hexamethyldiamin und 1,8 g Natrium-
hydroxid gelösten wässrigen Lösung gegeben.
Die Mischung wurde auf pH 9,5 eingestellt und 1 Stunde
15 auf 60°C erwärmt, unter Ausbildung einer Mikrokapsel-
dispersion mit Polyharnstoff als Wandmaterial.

Die sechs Mikrokapseldispersionen, die nach den vor-
hergehenden Beispielen erhalten worden waren, wurden
20 mittels eines Sprühtrockners (Typ DL-21 der Yamato
Kagaku Co.) mit einer Ausgangstemperatur von 80°C ge-
trocknet, wobei man trockene Mikrokapseln in Pulver-
form erhielt. Eine 5-%-ige Lösung eines p-Phenylphenol-
Formaldehyd-Harzes in Toluol wurde tropfenweise zu
25 jeder der sechs Proben der sprühgetrockneten Kapseln
gegeben, um die Farbreaktion festzustellen.

<u>Probe</u>	<u>Farbreaktion</u>
Beispiel 1	Die Mikrokapseln als weisses Pulver veränderten sich nicht und zeigten keinerlei Farbänderung
5	
Vergleichs- beispiel 1	blaue Färbung
" 2	blaue Färbung
" 3	tiefblaue Färbung
10 " 4	tiefblaue Färbung
" 5	tiefblaue Färbung

Der obige Versuch wurde durchgeführt, um gleichzeitig die Wärme- und Schlagfestigkeit durch das Sprühtrocknen und die Lösungsmittelbeständigkeit durch den Kontakt mit dem Toluol festzustellen. Die gemäss Beispiel 1 erhaltenen Mikrokapseln zeigten eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und Schlagfestigkeit und dies zeigte an, dass keinerlei Beschädigung der Kapselwand vorlag, während die Blaufärbung bei den Proben gemäss Vergleichsbeispielen 1 bis 5 anzeigte, dass zumindest eine der Beständigkeiten gegenüber Wärme, Lösungsmitteln und Schlag schlecht war und die Kapselwandung beschädigt wurde.

Bei einem weiteren Versuch wurde jede der sechs Proben von sprühgetrockneten Mikrokapseln mit einem Paraffinwachs (Schmelzpunkt 70°C) verknetet und auf ein Papierblatt beschichtet, unter Erhalt eines Deckblattes für kohlenstofffreies Kopierpapier. Das Deckblatt wurde

auf ein handelsübliches Unterblatt gelegt und dann wurden mit einer Schreibmaschine Eindrücke darauf vorgenommen.

5	<u>Probe</u>	<u>Ergebnis der Schreibmaschinenbehandlung</u>
	Beispiel 1	Tiefblaue Färbung, die vergleichbar mit der Farbtintensität ist, die man mit einem üblichen Deckblatt erhält.
10	Vergleichsbeispiel 1	Im wesentlichen keine Färbung; die eingedrückten Buchstaben waren wegen der unzureichenden Farbdichte nahezu unleserlich.
15	Vergleichsbeispiel 2	"
	" 3	Praktisch keine Färbung
	" 4	"
20	" 5	Im wesentlichen keine Färbung.

Aus den vorstehenden Ergebnissen kann man annehmen, dass bei den Proben der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 die Innenphase der Mikrokapseln aus den beschädigten Kapselwandungen ausgesickert waren und ihre Farbbildungsfähigkeit aufgrund der Desensibilisierungswirkung des Wachses verloren hatten. Dagegen zeigten die gemäss Beispiel 1 erhaltenen Mikrokapseln eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Wärme, Lösungsmittel

und mechanischen Impakt. Beim obiger Versuch wurden
die Mikrokapseln auf ein Papierblatt beschichtet.
Dies stellt nur ein Beispiel für die Verwendung der
erfindungsgemäss hergestellten Mikrokapseln dar und
5 andere Anwendungsmöglichkeiten sind ebenfalls möglich.

10

15

20

25

30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.